

①日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—135720

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)10月22日

C 07 C 55/14

16 B 621

6742—4H

B 01 J 23/24

13(9) G 113

7624—4G

発明の数 1

C 07 C 51/24

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭アジピン酸の製法

高槻市古曽部町 3 丁目14—17

⑮特 願 昭53—43273

⑰出 願 人 石井康敬

高槻市古曽部町 3 丁目14—17

⑯出 願 昭53(1978) 4 月14日

⑱代 理 人 弁理士 小林正雄

⑲発 明 者 石井康敬

明 細 書

発明の名称

アジピン酸の製法

特許請求の範囲

極性溶媒中で触媒としての周期律表第Ⅷ族金属の酸化物又はオキシ金属化合物の存在下に、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール又はシクロヘキサノンパーオキシドを過酸化水素を用いて酸化することを特徴とする、アジピン酸の製法。

発明の詳細な説明

本発明は、アジピン酸の新規な製法に関する。

アジピン酸はナイロン—6,6の製造原料として重要であり、その合成法としてはシクロヘキサンをまずコバルト系触媒の存在下にシクロヘキサノン及びシクロヘキサノールに酸化し、次いでこの混合物を銅—バナジウム系触媒の存在下に硝酸を用いて酸化する方法が、一般に工業化されている。しかしこの方法は酸化剤として硝酸を用いるため、二酸化窒素ばかりでなく他

の種々の窒素酸化物の生成を避けることが困難で、窒素酸化物の除去が大きな課題となつてゐる。特に最近では環境公害の点で窒素酸化物の規制が大きな問題となつてゐるので、硝酸酸化以外の無公害の酸化法の開発が要望されている。

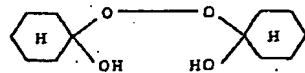
本発明者は、シクロヘキサノンなどの酸化剤として過酸化水素を用いることが可能になれば、過酸化水素は基質を酸化したのち水に還元されるので、無公害といえる製造法の確立が可能になることに着目して種々研究した結果、特定の触媒を存在させることによりアジピン酸が良好な収率で得られることを見出した。

本発明はこの知見に基づくもので、極性溶媒の酸化物又はオキシ金属化合物、周期律表第Ⅷ族金属の存在下に、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール又はシクロヘキサノンパーオキシドを過酸化水素を用いて酸化することを特徴とする、アジピン酸の製法である。

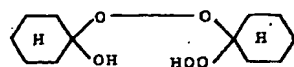
本発明方法によれば、公害発生物質を副生することなく、簡単かつ経済的な手段でアジピン

酸を良好な収率及び純度で得ることができる。

本発明方法において出発物質としては、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール~~X~~又はシクロヘキサノンパーオキシドが用いられる。シクロヘキサノンを過酸化水素と反応させると、次式



の1,4-ジヒドロキシシクロヘキサノールパーオキシドが生成し、触媒が存在すると次式



の1-ヒドロキシー-4-ヒドロパーオキシシクロヘキサノールパーオキシドが生成することが知られており、これらの化合物は一般にシクロヘキサノンパーオキシドと呼ばれている。本方法においては前記の出発物質を2種以上併用することもできる。

触媒の使用量は、出発物質1モルに対し^{一般に}1/500~1/5000モル、好ましくは1/1000~1/2000モルである。

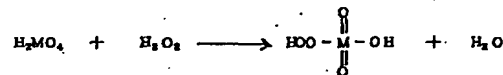
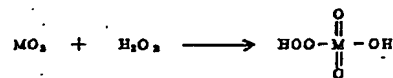
極性溶剤としては、アルコール類及び酢酸が特に好ましい。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ネオペンチルアルコール等が単独で又は混合して用いられ、そのうち極性の小さいプロトン溶媒例えば三級ブタノールが特に好ましい。酢酸は単独で又はアルコールとの混合物として用いられる。更にアセトンアルコールと併用することもできる。

本発明方法は例えば次のように実施することができる。溶媒に過酸化水素水及び触媒を加え、少し加熱して触媒の溶解を促進し、次いで出発物質を加え、適流温度で反応させる。反応終了後、沈殿した触媒を除去し、溶媒を留去すると、アジピン酸が析出する。得られたアジピン酸は、例えばエーテル又はアルコールから再結晶することにより精製することができる。

特開昭54-135720(2)

酸化剤としての過酸化水素は一般に水溶液の形で用いることが好ましく、出発物質に対し当量又は過剰に用いられる。過酸化水素の使用量は、出発物質1モルに対し一般に1~4モル好ましくは3~3.5モルである。

触媒としては、周期律表VI族金属の酸化物又はオキシ金属化合物が用いられる。個々の例は酸化モリブデン、酸化タングステン、モリブデン酸、タングステン酸などであり、これらを2種以上併用することもできる。これらの酸化物及びオキシ金属化合物は、下記式で示されるように過酸化水素の作用により同じ活性種を生成し、前者は後者よりも溶解に若干長い時間を要する以外は、両者はアジピン酸の生成に対し同じ結果を与える。なお式中のMはMo又はWを意味する。



反応調与体の添加順序はアジピン酸の収率に影響を与えないので、過酸化水素水を後から徐々に加えてもよい。本反応は前記の条件下で一般に約5~10時間後に終了する。

本発明方法により得られるアジピン酸は、例えばポリアミド、アルキド樹脂又はウレタンの製造に用いられる。

実施例 1

三級ブチルアルコール 30 ml 中に 35% 過酸化水素水 29 g (約 0.3 モル) 及び触媒としてのモリブデン酸 300 mg (約 2 ミリモル) を加え、わずかに加温したのち攪拌下にシクロヘキサノン 9.8 g (約 0.1 モル) を滴加し、還流下に 10 時間反応させる。一部沈殿した触媒を除去し、溶媒を留去すると、アジピン酸 8.1 g が得られる。

実施例 2

実施例 1 と同様に操作し、ただし触媒としてタングステン酸 500 mg (約 2 ミリモル) を用いると、アジピン酸 5.2 g が得られる。

実施例 3

実施例 1 と同様に操作し、ただし溶媒としてn-ブチルアルコール 30 ml を用いると、アジピン酸 7.5 g が得られる。

実施例 4

実施例 1 と同様に操作し、ただしシクロヘキサノンの代わりにシクロヘキサノール 1.0 g (約 0.1 モル) を用いると、アジピン酸 7.8 g が

得られる。

実施例 5

実施例 1 と同様に操作し、ただしモリブデン酸の代わりに酸化モリブデンを用いると、アジピン酸が同じ収量で得られる。

実施例 6

実施例 2 と同様に操作し、ただしタングステン酸の代わりに酸化タングステンを用いると、アジピン酸が同じ収量で得られる。

実施例 7

実施例 1 と同様に操作し、ただし溶剤として酢酸を用いると、アジピン酸が同等の収量で得られる。

実施例 8

三級ブチルアルコール 50 ml 中に 35% 過酸化水素水 48 g (約 0.5 モル) 及びモリブデン酸 300 mg (約 2 ミリモル) を加え、わずかに加温したのち 1,1'-ジヒドロキシジシクロヘキシルパーオキシド 2.8 g (約 0.1 モル) を加え、還流下に 10 時間反応させる。一部沈殿した触媒を除去し、溶媒を留去すると、アジピン

酸 13.5 g が得られる。

実施例 9

実施例 8 と同様に操作し、ただし 35% 過酸化水素水 38.5 g (約 0.4 モル) 及び 1-ヒドロキシ-1'-ヒドロパーオキシジシクロヘキシルパーオキシド 26.4 g (約 0.1 モル) を用いると、アジピン酸 13.7 g が得られる。

出願人 石 井 康 敬

代理人 弁理士 小 林 正 雄